```
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.
              **Image available**
 010423926
 WPI Acc No: 1995-325246/ 199542
 XRAM Acc No: C95-144283
 XRPX Acc No: N95-244904
   Multiple colour recording method - using aq. ink contg. water-soluble
   organic solvent and colour material and having specified penetration time
   on transfer paper.
 Patent Assignee: FUJI XEROX CO LTD (XERF )
 Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
 Patent Family:
                              Applicat No
                                             Kind
                                                             Week
                      Date
 Patent No
               Kind
                                                           199542 B
 JP 7223362
                    19950822 JP 9436397
                                              Α
                                                  19940210
                Α
 Priority Applications (No Type Date): JP 9436397 A 19940210
 Patent Details:
                          Main IPC
                                      Filing Notes
 Patent No Kind Lan Pg
                     12 B41M-005/00
 JP 7223362
               Α
 Abstract (Basic): JP 7223362 A
         After powdered toner (5) contg. colour material, wax and resin is
     heated to fix on a recorded material (4) by an oilless heat roller
     fixing unit (1), ink-jet recording is provided on (4) using aq. ink (7)
     contg. water, water-soluble organic solvent and a colour material. The
     ag. ink has a penetration time of not more than 100 sec. at ordinary
     temp. and humidity on non-coated electrophotography wood-free transfer
     paper.
         ADVANTAGE - Little bleeding of aq. ink occurs regardless of the
     type of paper. It does not contaminate recorded images and recorders.
         Dwg.1/1
 Title Terms: MULTIPLE; COLOUR; RECORD; METHOD; AQUEOUS; INK; CONTAIN; WATER
   ; SOLUBLE; ORGANIC; SOLVENT; COLOUR; MATERIAL; SPECIFIED; PENETRATE; TIME
   ; TRANSFER; PAPER
 Derwent Class: A89; G08; P75; P84; S06; T04
 International Patent Class (Main): B41M-005/00
 International Patent Class (Additional): G03G-015/01
 File Segment: CPI; EPI; EngPI
 Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G05-F03; G06-C04; G06-G05; G06-G08C
 Manual Codes (EPI/S-X): S06-A06; S06-A11; S06-A20; T04-G02
 Polymer Indexing (PS):
   <01>
   *001* 017; G1150-R G1149 G1092 D01 D18 F32 F30; H0011-R; H0293; P0839-R
         F41 D01 D63; S9999 S1514 S1456
   *002* 017; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D88
          ; H0000; S9999 S1514 S1456; P1741 ; P1752
   *003* 017; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; N9999 N6177-R; B9999 B5390
```

B5276

÷		4 4 4 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平7-223362

(43)公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl.6	
B41M	5/00

識別記号 庁内整理番号 FΙ

技術表示箇所

G 0 3 G 15/01

E Z

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 12 頁)

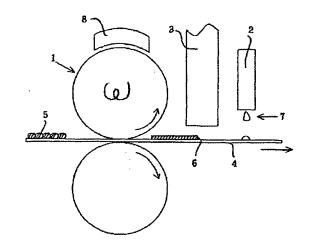
(21)出願番号	特顯平6-36397	(71)出願人	000005496
			富士ゼロックス株式会社
(22)出願日	平成6年(1994)2月10日		東京都港区赤坂三丁目3番5号
		(72)発明者	中条 晶彦
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
			ックス株式会社内
		(72)発明者	小出 文教
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
			ックス株式会社内
		(72)発明者	
		(12))0916	神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
			ックス株式会社内
			*
		(74)代理人	弁理士 渡部 剛
		}	

# (54)【発明の名称】 多重カラー記録方法

# (57)【要約】

【目的】 用紙の種類によらず、水性インクの単色にじ み、および混色部のにじみが少ない多重カラー記録が実 施でき、記録画像や記録装置内の汚染を防止した多重力 ラー記録方法を提供する。

【構成】 色材、ワックスおよび樹脂を含有してなる粉 体トナーを、オイルレスヒートロール定着装置により被 記録体上に加熱定着した後、該被記録体上に、水、水溶 性有機溶剤および色材を含有してなる水性インクにより インクジェット記録を行う多重カラー記録方法であっ て、その際、水性インクとして、非塗工タイプの電子写 真用上質転写紙に対する、常温常温における浸透時間が 100秒以下であるものを使用することを特徴とする。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 色材、ワックスおよび樹脂を含有してなる粉体トナーを、オイルレスヒートロール定着装置により被記録体上に加熱定着した後、該被記録体上に、水、水溶性有機溶剤および色材を含有してなる水性インクによりインクジェット記録を行い、その際、水性インクとして、該非塗工タイプの電子写真用上質転写紙に対する常温常湿における浸透時間が100秒以下であるものを使用することを特徴とする多重カラー記録方法。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、多重カラー記録方法に 関し、特に粉体トナーと水性インクを用いた多重カラー 記録方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来より、単色およびカラー画像を得る 方法として、電子写真法、インクジェット記録法が知ら れている。電子写真法は、高画質な単色画像が高速で得 られる半面、カラーを含む多色画像記録、例えば1~2 色のアドオンカラーの場合には、プロセス的に極めて困 20 難である。またフルカラー記録の場合も、シアン、マゼ ンタ、イエロー、更には黒を加えた3~4サイクルの画 像処理サイクルを要する為、装置の小型化やエネルギー 消費低減と高速化の両立が困難であると共に、マシンコ ストが極めて高くなるという問題を有している。一方、 インクジェット記録法は、多色カラー記録の場合でもプ ロセス及び装置が簡易であり、マシンコストが低いとい う利点があるが、半面、普通紙上に印字した場合、用紙 によって単色画像のにじみの程度が変化したり、あるい は、良好な単色画像が得られる用紙でもカラー混色部で 30 のにじみが顕著となる為、普通紙上に良好な単色および カラーの多色混合画像を得ることは困難である。また、 記録ヘッドの長尺化により高速化の可能性はあるが、短 尺ヘッドによる走査記録では記録速度が遅いといった欠 点を有している。

【0003】これに対し、電子写真法や磁気写真法、或いは静電記録法等による粉体トナーの定着画像上にインクジェットによる多色画像を重ねる、いわゆる多重カラー記録によって、上記問題点の一部改善が可能である。すなわち、電子写真法等により、高画質を有する単色画 40像が、低コストかつ高速で得られると同時に、機構が簡単であるインクジェット記録ユニットを単に付加するのみで、多色化が低コストで容易に達成できる。また、インクジェット記録に用いるヘッドが短尺であっても、非画像部での走査を省略し、画像部のみを局所的に印字することにより高速化が可能であり、また長尺ヘッドを用いた場合には、高速フルカラーも可能となる。

【0004】しかしながら、上記の電子写真法等とインクジェット記録法の組合せによる多重カラー記録を行う場合、以下のような問題点が存在する。すなわち、

- 1) 水性インクの紙中浸透が遅い為、次に排出される記録物の裏面を汚染しやすい。あるいは用紙搬送装置等が未乾燥または未浸透のインクによって汚染され、その結果、記録物の画像面にその汚染が転移しやすい。
- 2) 用紙の種類によっては、水性インク画像の単色にじみが生じやすい。また、シリコーンオイル等を用いたヒートロール方式により粉体トナー画像の定着を行った場合、にじみが更に悪化しやすい。
- 3) 水性インクで2次色を形成する場合、2色インクが 10 紙上または紙中で相互拡散し、混色部がにじむことによ り多色画像が劣化しやすい。
  - 4) 水性インクが電子写真法等による粉体トナー画像に接した場合、インクが浸透または蒸発し難く、1) と同様の汚染を生じたり、あるいは反発飛散して画像ノイズとなりやすい。
  - 5) 水性インクが電子写真法等による粉体トナー画像に接した場合、粉体トナーと水性インク成分が溶解または 反応等の相互作用を誘起しやすい。
  - 等の問題点があり、これらすべての問題点を従来技術に より解消することは、極めて困難であった。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、用紙の種類によらず、水性インクの単色にじみ、および混色部のにじみが少ない多重カラー記録方法を提供することにある。本発明の他の目的は、記録画像や記録装置内の汚染を防止した多重カラー記録方法を提供することにある。本発明の更に他の目的は、水性インクと粉体トナー間の相互作用による画像ノイズや溶解等の生じない多重カラー記録方法を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的 を達成するために、種々の粉体トナーおよび被記録体に 対し、電子写真複写機により粉体トナーで画像を形成し た後、特性を種々変化させた水性インクによるインクジ エット記録を行い、その画質について鋭意検討した結 果、様々な用紙に対する水性インクの単色にじみおよび 混色部のにじみの抑制と、記録物の汚染防止に対して は、水性インクの紙中浸透を促進することが有効であ り、その為には第1として水性インク印字時において被 記録体がある程度加熱された状態にあること、第2とし て被記録体全体にわたり水性インクの紙中浸透を阻害す る疎水性物質がないことが必須であることを見いだし た。このような条件のもとで特定の浸透時間を有する水 性インクを用い、インクジェット記録を組み合わせるこ とによってにじみおよび汚染のない多重カラー記録を可 能としたのである。更に、粉体トナーと水性インク間の 相互作用に基く画像ノイズや溶解等の防止に対しては、 水性インクに対する粉体トナーの親和性および非相溶性 50 を高めることが有効であり、その為には粉体トナー用樹

-488-

脂を特定のものとすることが有効であることを知見し、本発明を完成するに至った。本発明の多重カラー記録方法は、色材、ワックスおよび樹脂を含有してなる粉体トナーを、オイルレスヒートロール定着装置により被記録体上に加熱定着した後、該被記録体上に、水、水溶性有機溶剤および色材を含有してなる水性インクによりインクジェット記録を行い、その際、水性インクとして、該非塗工タイプの電子写真用上質転写紙に対する常温常温における浸透時間が100秒以下であるものを使用することを特徴とする。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に おいては、先ず電子写真法その他の方法で形成された粉 体トナー像を有する被記録体を、オイルレスヒートロー ル定着装置に導入し、粉体トナー像を被記録体上に加熱 定着する。次いで、インクジェット記録法によって、水 性インクを被記録体上に印字して多重カラー像を形成す る。図1は、本発明を実施するための装置の一例の概略 構成図である。図1に示す装置においては、水性インク を用いたインクジェット記録ユニット2がヒートロール 定着器1の後方に設けられている。 インクジェット記録 ユニット2がこのヒートロール定着器1の近い位置に設 けられている場合には、ヒートロール定着器の熱が、直 接インクジェット記録ユニットに及ぶことを防ぐため、 両者の間に公知の材料からなる断熱部材3を設けるか、 またはインクジェット記録ユニットの配置あるいは装置 内エアフローの工夫を行うことが好ましい。この装置に おいて、粉体トナー5よりなるトナー像を担持した被記 録体4が、ヒートロール定着器1を通過することによっ て定着され、定着像6が形成される。ついで、インクジ ェット記録ユニット2から水性インク7を印字して、水 30 性インクによる記録を行う。なお、8はクリーナーであ

【0008】本発明においては、粉体トナー像の定着を オイルレスヒートロール定着器によって行うことが必要 である。すなわち、水性インクの紙中浸透を促進し、水 性インクの単色または混色部のにじみおよび記録物の汚 染を抑制するには、被記録体全体が一様に加熱されるこ とが必要であり、この点から、本発明における粉体トナ 一の被記録体上定着方式は、ヒートロールによる加熱定 着とすることが必要になる。加熱による水性インクの紙 40 中浸透促進のメカニズムは、被記録体表面および内部の 吸着水が蒸発し、水性インクの毛細管浸透が向上するこ とと、被記録体からの熱により水性インク中の水分が蒸 発しやすくなると共にインクの粘度低下によって毛細管 浸透が向上することによるものではないかと推定され る。従って、粉体トナー画像部のみが選択的に加熱定着 され、非画像部が殆ど加熱されない定着方式、例えばラ ジアント定着方式やフラッシュ定着方式では水性インク の紙中浸透促進効果を十分得ることは困難である。ヒー

ールまたは下側ロールのいずれかを加熱する片側加熱、あるいは上下両側加熱のいずれでもよい。また、ソフトロール、ハードロールのいずれを用いてもよいが、加熱効果を十分高めるためには、少なくとも片側ロールがソフトロールであることが望ましい。水性インクの上記紙中浸透効果を最大限発揮させるには、粉体トナーの定着直後、すなわち、被記録体の加熱効果ができる限り高い段階で水性インクによるインクジェット記録を行うことが望ましい。そのため、本発明におけるインクジェット記録は、粉体トナーの定着後、100s以内、好ましくは10s以内、さらに好ましくは1s以内に行われることが望ましい。

【0009】ヒートロールによる粉体トナーの加熱定着 を行う場合、通常は、画像のオフセットを防止するため に、トナー材料中に離型性の高いワックス成分を含有さ せるか、あるいはヒートロール上にシリコーン油等のオ イル成分を塗布含浸させて定着を行っている。シリコー ンオイル等を塗布含浸させたヒートロール定着の場合、 被記録体全面にわたってオイルが付着し、更に紙中に浸 透するまである程度の時間を要するため、この上に水性 インクによるインクジェット記録を行うと、水性インク の紙中浸透がオイルによって阻害されたり、あるいは不 均一な浸透状態となりやすく、このため水性インクの単 色または混色部のにじみおよび記録物の汚染が生じやす い。したがって、本発明では、水性インクの紙中浸透の 阻害を防止する観点から、粉体トナーの定着をシリコー ンオイル等の離型剤を用いないヒートロール方式、すな わちオイルレスヒートロール方式であることが必須であ る。同時に定着画像のオフセット防止の観点から粉体ト ナーが色材、樹脂と共にワックスを必須成分として含む ものに限定される。

【0010】インクジェット記録に使用する水性インク は、水、水溶性有機用材および色材を含有するものであ って、その被記録体に対する浸透時間を制御して紙中浸 透性をさらに高め、水性インクの単色または混色部のに じみおよび記録物の汚染を制御する作用をもたらす。本 発明では、22℃、55%RHにおける非鍮工タイプの 電子写真用上質転写紙に対する浸透時間が100秒以 下、好ましくは50秒以下である水性インクを用いるこ とにより、にじみと汚染を殆ど問題ない程度に抑えるこ とが可能である。この効果は、粉体トナーのない紙表面 はもちろん、粉体トナー上もしくは粉体トナーとの隣接 部においても、トナー粒子の微細な空隙を介して水性イ ンクの毛細管浸透が促進されるため、粉体トナーを含む 被記録体全域において得られるものである。浸透時間が 100秒を越えると水性インクの浸透効果が十分でない ため、粉体トナーの有無に関わらずにじみおよび汚染が 目立ちやすくなる。

の紙中浸透促進効果を十分得ることは困難である。ヒー 【0011】本発明に適用できるインクジェット記録方 トロール定着器のロール構成は特に限定されず、上側ロ 50 式としては、熱エネルギーを利用する方式、ピエゾ振動

子による振動を利用する方式、高電圧による静電力を利用する方式等公知の方法を用いることができる。また、被記録体上印字インク量を上記範囲に制御する手段としては、記録ヘッドの構造や駆動条件、あるいはインク物性の制御等従来から知られる方法によることが可能である。

【0012】定着された粉体トナー上に直接あるいは隣 接して水性インクが印字された場合、粉体トナーと水性 インク間の親和性が弱すぎると、水性インクが浸透もし くは蒸発しにくくなるため、反発飛散して画像ノイズを 生じたり、記録物の汚染を生じやすくなる。親和性の適 正な範囲としては、例えば粉体トナーおよび水性インク の表面張力の差が10mN/m以下であることが好まし く、より好ましくは5mN/m以下である。ここでいう 粉体トナーの表面張力は、水/エタノール混合溶媒系に 粉体トナーを懸濁させ、その濡れ性から求める方法、あ るいは溶融トナーと水性インク間の接触角から求める方 法等により測定可能である。本発明では、粉体トナー用 樹脂としてポリエステル系樹脂、あるいは、スチレン系 樹脂を含有させることによって、粉体トナーと水性イン 20 ク間の親和性が適当となり、画像ノイズや汚染を抑える ことができる。特にポリエステル系樹脂の場合には、粉 体トナーと一般的なインクジェットインク用水性有機溶 剤である多価アルコール類との間で適当な親和性を得る ことができ、特に反発飛散による画像ノイズや汚染を殆 ど問題ない程度に抑えることが可能である。更に、定着 された粉体トナー上に直接あるいは隣接して水性インク が印字された場合、粉体トナー成分と水性インク成分、 特に水蒸発後の水溶性有機溶剤もしくは染料との間で溶 解または反応等の相互作用がないことが望ましい。相互 30 作用の指標および適正範囲としては、例えば水性インク 溶媒と粉体トナー成分の溶解パラメータの差が0.5以 上であることが望ましい。本発明では、粉体トナー用樹 脂としてポリエステル系樹脂またはスチレン系樹脂を含 有させることによって、殆どの水性インク溶媒に対し、 粉体トナーと水性インク間の溶解あるいは反応等の相互 作用を殆ど問題ない程度に抑えることが可能である。

【0013】本発明で使用される記録媒体としては、インクジェット記録が可能な記録媒体が用いられる。例えば、電子写真用紙や上質紙、中質紙、塗工紙等を使用す 40 ることができる。なお、被記録体の種類によっては水性インクの浸透がしにくく、本発明の適用が困難と思われる場合があるが、このような場合も粉体トナー画像の形成方式の変更等により本発明の適用を可能とすることができる。例えば、通常の電子写真複写機で用いられるOHP用フィルムの場合は、静電転写対応のため、水性インクを浸透しうるインク受容層を設けたいわゆるインクジェット用OHPフィルムの使用が困難であるが、転写方式を熱転写/定着同時方式に変更したり、あるいは静電潜像転写方式とすることにより、インクジェット用の 50

OHPフィルムの適用が容易となり、本発明を適用する ことができる。このようなパリエーションも、本発明の 範囲に含まれるものである。

【0014】次に本発明において使用する粉体トナーお よび水性インクの構成材料について詳記する。本発明の 粉体トナーには、ポリエステル系樹脂およびスチレン系 樹脂が好ましく使用される。ポリエステル系樹脂として は、ビスフェノール骨格を有するポリエステルが好適で あり、線形ポリマー、分岐ポリマー、架橋ポリマー、ア イオノマーのいずれでもよく、単独または二種以上混合 して使用できる。中でも分岐ポリマー、架橋ポリマーが 好ましく用いられる。また、必要に応じて、グラフト、 ブロック共重合体として用いることもできる。ポリスチ レン系樹脂としては、ポリスチレン、ポリーpークロル スチレン、ポリピニルトルエン、スチレン-p-クロル スチレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体 等のスチレン系共重合体: スチレン-アクリル酸メチル 共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチ レンーアクリル酸ーnープチル共重合体等のスチレンと アクリル酸エステルとの共重合体: スチレンーメタクリ ル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共 重合体、スチレンーメタクリル酸ーn-プチル共重合体 等のスチレンとメタクリル酸エステルとの共重合体;ス チレン-アクリロニトリル共重合体、スチレンービニル メチルエーテル共重合体、スチレンーブタジエン共重合 体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレン ーアクリルニトリルーインデン共重合体、スチレンーマ レイン酸エステル共重合体等のスチレンと他のピニル系 モノマーとの共重合体等を用いることができる。これら は、線形ポリマー、分岐ポリマー、架橋ポリマー、アイ オノマーのいずれでもよく、単独または二種以上混合し て使用することができる。中でも分岐ポリマー、架橋ボ リマーが好ましく用いられる。また必要に応じてグラフ ト、ブロック共重合体として用いることもできる。

【0015】これらの樹脂は、主結着樹脂として使用されるが、その重量平均分子量に関して、ポリエステル樹脂の場合は5000以上、好ましくは1万以上、ポリスチレン樹脂の場合には10万以上のものが用いられる。またガラス転移温度は45~75℃の範囲のものが好ましく使用される。

【0016】主結着樹脂と混合して副結着樹脂を用いる場合、その分子量は特に限定されない。ワックスとしては、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレンおよび低分子量酸化ポリエチレンやエチレン系共重合体等の低分子量ポリオレフィン類およびこれらの誘導体類が好適に用いられる。この中で最も好適なものは、低分子量ポリプロピレンワックスである。平均分子量としては、約1000~約5000程度が好ましい。その他、高級脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩等の高級脂肪酸誘導体類、またはワックス状高級アルコールやその誘

(5)

導体、マイクロクリスタリンワックス、エステルワック ス、カルナバワックス、パラフィンワックス等のいわゆ るワックス類、シリコーンワックス、低分子量フッ素系 ポリマー類も用いることができる。これらのワックス は、単独で用いてもよいし、あるいは二種以上混合して 用いてもよい。これらのワックス類の添加量としては、 トナー全重量に対して0、1~10重量%、好ましくは 0.5~5重量%である。

【0017】トナー用色材としては、カーポンプラッ ク、ナフトールイエローS、ハンザイエローG, パーマ 10 混合して使用することができる。 ネントイエローNCG、パーマネントオレンジGTR, ピラゾロンオレンジ、ペンジジンオレンジG, パーマネ **ントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、ブ** リリアントカーミン3B,ファストバイオレットB、メ チルパイオレットレーキ、フタロシアニンプルー、ファ ストスカイブルー、インダンスレンブルーBC等の顔 料、C. I. ダイレクトレッド-1、-4、C. I. ア シッドレッド-1、C. I. ベーシックレッド-1、 C. I. モーダントレッド-30、C. I. ダイレクト 5、C. I. ペーシックブルー-3、-5、C. I. モ ーダントブルーー 7 等の染料があげられる。これら色材 の添加量は、トナーの全重量に対して、1~20重量% が好適に用いられる。また、各種の磁性体を単独或るい は他の色材と混合して用いることもできる。磁性体とし ては、例えばマグネタイト、マグヘマイト、フェライト 等の酸化鉄、および他の金属酸化物を含む酸化鉄、F e、Co、Ni等の金属、或るいはこれらの金属とA 1, Co, Cu, Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, S b, Be, Bi, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W, V等の金属との合金、およびこれ等の混合物があげられ る。これ等の磁性体の添加量としては、トナーの全重量 に対して、20~90重量%が好適に用いられる。

【0018】その外、電荷制御剤として、正電荷トナー には、ニグロシンおよびその脂肪酸金属塩等による変性 物、四級アンモニウム塩、ジオルガノ錫オキサイド、ジ オルガノ錫ボーレート等が用いられる。また負電荷トナ ーには、カルボン酸誘導体およびその金属塩、アルコキ シレート、有機金属錯体、キレート化合物等が用いられ る。さらに必要に応じて、シリカ、アルミナ、酸化チタ ン、酸化錫等の流動化剤や、ポリスチレン微粒子、ポリ メチルメタクリレート微粒子、或るいはオレフィン系ポ リマー、フッ案系ポリマーやシリコーン系微粒子、脂肪 酸金属塩等の脂肪酸誘導体等のクリーニング助剤もしく は転写剤等の外添剤を用いることができる。

【0019】本発明に使用する粉体トナーの製造方法と しては、上記の樹脂、色材およびワックスを混合し、バ ンパリーミキサー、ニーダーコーター、CMミキサー、 エクストルーダー等を用いて溶融混練した後、粉砕分級 以下の微粒子とする方法が用いられる。その他、スプレ イドライ法や、懸濁重合、乳化重合、分散重合等の重合 法、コアセルペーション法、エマルション凝集法、メル トディスパーション法等の製造方法を用いることができ る。本発明に使用する粉体トナーは、一成分系現像剤も しくは二成分系現像剤として用いることができる。二成 分系現像剤として用いる場合は、フェライト、酸化鉄 粉、ニッケル或るいはこれらを樹脂で被覆したコートキ ャリア、磁性粉分散型キャリア等公知のキャリア材料と

【0020】本発明に使用し得る水性インクは、水、水 溶性有機溶剤および色材を含有する。使用し得る水溶性 有機溶剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチ レングリコール、プロピレングリコール、プチレングリ コール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリ コール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリ コール、グリセリン、チオジグリコール等の多価アルコ ール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチ レングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコー ブルーー 1 、- 2 、 C. 1 . アシッドブルーー 9 、- 1 20 ルモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチ ルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテ ル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピ レングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコ ールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類、ピ ロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、トリエタノー ルアミン等の塩基性溶媒、或るいはエチルアルコール、 イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ベンジル アルコール等のアルコール類やジメチルスルホキシド、 スルホラン等があげられる。これ等は、単独で用いて 30 も、二種類以上混合して用いてもよい。これ等水溶性有 機溶剤の含有量は、保湿性、吐出安定性および普通紙上 の画質から、インク全重量に対して5~40重量%であ ることが好ましい。

【0021】水性インク用色材としては、各種染料、顔 料、着色ポリマー/ワックス等を用いることができる。 水溶性染料としては、酸性染料、直接染料、塩基性染 料、反応性染料等のいずれでもよいが、より好ましくは 酸性染料、直接染料である。例えば、C. I. ダイレク トプラックー2、-4、-9、-11、-17、-1 40 9, -22, -32, -80, -151, -154, -168、-171、-194、C. I. ダイレクトプル --1, -2, -6, -8, -22, -34, -70, -71, -76, -78, -86, -112, -142, -165, -199, -200, -201, -202, -203, -207, -218, -236, -287、C. I、ダイレクトレッド-1、-2、-4、-8, -9, -11, -13, -15, -20, -28,-31, -33, -37, -39, -51, -59, -62, -63, -73, -75, -80, -81, -8 して、平均粒径が約15μm以下、好ましくは10μm 50 3、-87、-90、-94、-95、-99、-10

1、-110、-189、C. I. ダイレクトイエロー -1, -2, -4, -8, -11, -12, -26, -27, -28, -33, -34, -41, -44, -48, -58, -86, -87, -88, -135, -142, -144, C. I. 7-F75yp-1, -2,C. I. アシッドブラック-1、-2、-7、-16、 -24, -26, -28, -31, -48, -52, -63, -107, -112, -118, -119, -121, -156, -172, -194, -208, C. I.  $P > y \neq T / V - 1$ , -7, -9, -15, -22. -23, -27, -29, -40, -43, -55, -59, -62, -78, -80, -81, -83, -90, -102, -104, -111, -185, -249、-254、C. I. アシッドレッド-1、-4、-8, -13, -14, -15, -18, -21, -26, -35, -37, -110, -144, -180,-249、-257、C. I. アシッドイエロー-1、 -3, -4, -7, -11, -12, -13, -14, -18, -19, -23, -25, -34, -38, -41、-42、-44、-53、-55、-61、-7 20 ては、ベタイン、スルホベタイン、サルフェートベタイ 1、-76、-78、-79、-122等があげられ る。これら染料の含有量は、全インク量に対して0.3 ~15重量%の範囲、好ましくは1~10重量%であ る。これら染料は、単独でも使用できるが、二種以上混 合したり、或るいはシアン、マゼンタ、イエロー、ブラ ックの4原色のほか、赤、青、緑、などのカスタムカラ 一に調色してもよい。また、顔料を用いることも可能で あり、例えば、カーボンプラック、ブリリアントカーミ ンBS、レーキカーミンFB、プリリアントファストス カーレッド、ジスアゾイエロー、バーマネントレッド R、ファストイエロー10G、フタロシアニンブルー、 ブルーレーキ、イエローレーキ、ローダミンレーキ等を 用いることができる。

【0022】本発明の水性インクの乾燥時間を早めるた めに、紙中への浸透を高める浸透剤、あるいは染料や顔 料の溶解、分散状態を安定化させるため、いわゆる界面

活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、ノニオ ン、アニオン、カチオン或るいは両性界面活性剤のいず れでもよく、例えばノニオン界面活性剤としては、ポリ オキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエ チレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン ドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキ ルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン ブロック共重合体、ポリオキシエチレン脂肪酸エステ ル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソ 10 ルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド等 である。アニオン界面活性剤としては、アルキルベンゼ ンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アル キルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩 のホルマリン縮合物、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステ ルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エス テル塩およびスルホン酸塩、高級アルキルスルホンアミ ドのアルキルカルボン酸塩、スルホコハク酸エステル塩 等、カチオン界面活性剤としては、第1~3級のアミン 塩、第4級アンモニウム塩等、また両性界面活性剤とし

10

【0023】その他、可溶化剤として、尿素、アセトア ミド等、物性調整剤としてポリエチレンイミン、ポリア ミン類、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコー ル、セルロース誘導体等、シクロデキストリン、大環状 アミン類、クラウンエーテル類等の包接化合物、また、 必要に応じて防力ビ剤、pH調整剤、導電剤等を含有さ せてもよい。本発明の水性インクの調製は、上記のイン ク材料を十分混合、溶解または分散した後、ろ過を行う 公知の方法によることができる。

[0024]

ン等が使用できる。

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明を 具体的に説明する。

(実施例1~6および比較例1~6)

<粉体トナーおよびこれを含む電子複写機用現像剤の調

トナーA:

部分架橋ポリエステル(テレフタル酸/ピスフェノールA-エチレンオキサイド付加物/シクロヘキサンジメタノール

/トリメリト酸から得た樹脂)

三洋化成社製)

100重量部

カーボンプラック (リーガル330、キャボット社製)

10重量部

低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P、

2重量部

帯電制御剤(アイゼンスピロンブラックTRH、

保土谷化学工業製)

2重量部

トナーB:

部分架橋ポリエステル(プロポキシ化ビスフェノール/

フマル酸/トリメリト酸から得た樹脂)

100重量部

カーボンブラック (リーガル330、キャボット社製)

10重量部

低分子量ポリプロピレン (ビスコール660P、

特開平7-223362

11

三洋化成社製)

12 2 重量部

帯電制御剤(アイゼンスピロンプラックTRH、

保土谷化学工業製)

2 重量部

トナーC:

部分架橋ポリエステル(テレフタル酸/ピスフェノールA エチレンオキサイド付加物/シクロヘキサンジメタノール

/トリメリト酸から得た樹脂)

100重量部

カーボンブラック(リーガル330、キャポット社製)

10重量部

帯電制御剤(アイゼンスピロンプラックTRH、

保土谷化学工業製)

2 重量部

【0025】上記3種の各トナー材料を混合した後、パ ンパリーミキサーにより溶融混練し、冷却後、ジェット ミルにより微粉砕を行い、さらに、分級機で分級して、 平均粒径約9μmの粉体トナーA~Cを得た。各粉体ト ナーの全量に対し、シリカ微粉末0.7重量%とポリメ チルメタクリレート微粉末0.3重量%を高速混合機を 用いて混合した後、得られた粉体トナー5重量部と、平 均粒径約50μmのフェライトキャリア粉90重量部を それぞれ混合し、各現像剤を調製した。

C. I. アシッドブルー249を3重量部、マゼンタ染\*

\*料としてC. 1. アシッドレッド37を3重量部, イエ ロー染料としてC. 1. アシッドイエロー44を3重量 部用いた。各染料を、下記処方の水性有機溶剤、添加剤 および水からなるベヒクル中に混合、溶解した後、0、 2μmフィルターによるろ過を行い、シアン、マゼン タ、イエローの3色インクを調製した。更に、上記マゼ ンタ染料1.5重量部と、上記イエロー染料1.5重量 部を同様に下記処方のベヒクル中に混合溶解した後、ろ 過を行い、レッドインクを調製し、これ等4色からなる 【0026】〈水性インクの調製〉シアン染料として 20 水性インクセット1~4を得た。

水性インクセット1のペヒクル:

グリセリン

25重量部

1. 5 重量部

12重量部

酸化エチレン/酸化プロピレン共重合体

(平均分子量2200、酸化エチレン含有量20%)

ジエチレングリコールモノブチルエーテル

イオン交換水 75重量部

水性インクセット2のペヒクル:

グリセリン 20重量部

ポリオキシエチレンアルキルエーテル 1、5 重量部

イソプロピルアルコール 3重量部 80重量部 イオン交換水

水性インクセット3のペヒクル:

ジエチレングリコール 15重量部 エチレングリコール 5重量部

イソプロピルアルコール 3重量部

80重量部 イオン交換水 水性インクセット4のペヒクル:

ジエチレングリコール 20重量部

イオン交換水 75重量部

【0027】 <水性インクの浸透時間の測定>水性イン クの浸透時間の測定は、インクジェット記録用試作ヘッ ド (300spi/192/ズル短尺ヘッド/3kHz 駆動) により、2×10<sup>-3</sup> g/c m<sup>2</sup>のインクでFX-L紙(富士ゼロックス社製)上に印字した約5×15m mのベタソリッドパッチに対してシリカコート紙を重ね て軽く摺擦し、シリカコート紙側にインクの転移付着が なくなる時間によって求めた。評価環境は、22℃、5 5%RHとした。

<トナーの表面張力、水性インクの表面張力の測定>水 性インクの表面張力は、表面張力計(協和界面科学社 製)を用い、22℃、55%RHで測定した。トナーの 表面張力については、水とエチルアルコールの混合溶媒 に対する分散状態を観察し、分散が可能となりうる水と エチルアルコール混合溶媒の表面張力を基にして求め た。測定結果を、表1に示す。

[0028]

【表1】

	<b>₹</b> 5}1	本トナー		水性インク					
	No.	表面張力 (mN/m)	No.	表面張力 (mN/m) C/M/Y/R	浸透時間 (s) C/M/Y/R				
実施例1	A	42	1	33/32/33/33	1/1/1/1				
実施例2	A	42	2	85/37/36/36	60/60/60/60				
実施例3	A	42	3	52/53/53/52	90/90/90/90				
実施例4	В	41	1	88/82/88/83	1/1/1/1				
実施例5	В	41	2	85/37/36/36	60/60/60/60				
実施例6	В	41	3	52/53/53/52	90/90/90/90				
比較例1	C	43	1	33/32/33/33	1/1/1/1				
比較例2	C	48	2	35/37/36/36	60/60/60/60				
比較例3	С	43	8	52/53/53/52	90/90/90/90				
比較例4	A	42	4	55/54/55/55	120/120/120/120				
比較例5	В	41	4	55/54/55/55	120/120/120/120				
比較何6	С	43	4	55/54/55/55	120/120/120/120				

【0029】〈多重印字テスト〉トナーAおよびBを含 む現像剤の各々について、電子写真複写機 (FX-50 20 30、富士ゼロックス社製:Se系感光体/負電荷トナ ーを含む非磁性二成分現像方式/オイルレスヒートロー ル定着方式) 内の現像機に所定量入れ、十分攪拌した 後、普通紙としてFX-L紙(富士ゼロックス社製)上 に、ベタソリッド画像、ライン画像および文字画像を含 むテストチャートを用いて複写を行った。また、トナー Cを含む現像剤については、上記の複写機のヒートロー ル定着装置をオイル塗布タイプのものに替えて同様に複 写を行った。ヒートロールの表面温度は130℃とし た。上記複写機における定着器後方の用紙排出トレイ部 30 を一部改造し、インクジェット記録用試作ヘッド (30 0 s p i / 1 9 2 ノズル短尺ヘッド 4 個を縦列設置/3 kH2駆動) を取り付け、水性インク1~4の各インク セットによる多重印字を行った。定着後、インクジェッ ト記録を行うまでの時間は、1 s および100 s となる ように設定した。水性インクの画像パターンは、シア ン、マゼンタ、イエロー、レッドの各単色と、シアン、 マゼンタおよびイエローの重ね合わせによるレッド、グ リーンおよびブルーの各々について、ベタソリッド画 像、ライン画像および文字画像を含み、各画像部が上記 トナー複写画像部と部分的な重なりを持つかあるいは隣 接するよう配列した。

【0030】得られた多重印字画像に対し、以下の品質

評価を行った。

20 〔水性インクの単色にじみ〕被記録体上の用紙部分に直接印字されたシアン、マゼンタ、イエロー、レッドの各単色のベタソリッド画像緑端部およびライン部のにじみを官能検査し、以下のグレードで評価した。

◎…殆どなし、○…少、△…中、×…多(許容不可)

(水性インクの混色部にじみ) 紙上非画像部に印字されたマゼンタとイエローの各ペタソリッド画像の混色画像境界部の鮮鋭度を官能検査し、以下のグレードで評価した。

- ◎…殆どなし、○…少、△…中、×…多(許容不可)
- ⑦ 〔記録物の汚染〕インクジェットによる印字から10s 経過後、印字サンプルの記録面上にインクジェット用シ リカコート紙を重ねて軽く摺擦し、シリカコート紙側に インクの転移付着がどの程度あるかを官能検査し、以下 のグレードで評価した。
  - ◎…殆どなし、○…少、△…中、×…多(許容不可)
    〔水性インクのはじき〕紙上非画像部およびベタソリッドのトナー画像緑端部に接して印字されたマゼンタインクの1ドットライン画像における途切れを官能検査し、以下のグレードで評価した。
- 40 ◎…殆どなし、○…少、△…中、×…多(許容不可) 画像の品質評価結果を表2に示す。

[0031]

【表2】

15

	10						10		
	画像		温度130 ク 印字)	.C.	画像品質(定着温度130℃、 100s後インク 印字)				
	単色 にじみ	混色 にじみ	記録物 の汚染	はじき	単色 にじみ	混色 にじみ	記録物 の汚染	はじき	
実施例1	0	0	0	0	0	0	<b>Ø</b>	0	
実施例2	Ø	0	0	0	Ø	0	0	0	
実施例3	O	0	0	0	0	Δ	Δ	0	
実施例4	Ø	0	Ø	Ø	0	0	0	©	
実施例5	0	0	0	0	0	0	0	0	
実施例6	Ø	0	0	0	0	Δ	Δ	0	
比較例1	×	×	Δ	Δ	×	×	Δ	Δ	
比較例2	×	×	Δ	Δ	×	×	Δ	Δ	
比較例3	×	×	Δ	Δ	×	×	Δ	Δ	
比較例4	0	×	0	0	0	×	Δ	0	
比較例5	0	×	0	٥	0	<b>×</b> .	Δ	0	
				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					

Δ

×

【0032】 (実施例7) 実施例 $1\sim3$ において、被記録体を4024紙 (ゼロックス社製) およびレポート用紙 (ライオン事務器社製) に替えた以外は、実施例 $1\sim3$ と全く同様にして多重印字テストを行ったところ、いずれも水性インクの単色および混色部のにじみや記録物の汚染が殆どなく、また水性インクのはじきのない極めて良好なものであった。

X

×

Δ

比較例6

(実施例8) 実施例1~3において、粉体トナーAの構成成分として、磁性粉 (Fes O4: EPT1000、戸田工業社製) 80重量部を加えたトナーを調製し、実施例1~3における電子写真複写機 (FX-5014、

富士ゼロックス社製)の一部を改造した改造機(Se系 感光体/負電荷トナー磁性一成分現像方式/オイルレス ヒートロール定着方式に改造)に替えた以外は、実施例 1~3と全く同様にして多重印字テストを行った。得られた多重カラー画像は、水性インクの単色および混色部のにじみや記録物の汚染が殆どなく、また水性インクのはじきのない極めて良好なものであった。

Δ

Δ

【0033】(実施例9~14、比較例7~12) 30 <粉体トナーおよびこれを含む電子写真複写機用現像剤 の調製>

## トナーD:

スチレンープチルアクリレート共重合体(80/20)	100重量部
カーポンプラック(リーガル330、キャポット社製)	10重量部
低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P、	
三洋化成社製)	2 重量部
帯電制御剤(アイゼンスピロンプラックTRH、	
保土谷化学工業製)	2重量部
トナーE:	
スチレンー2-エチルヘキシルアクリレート共重合体	
(80/20)	100重量部
カーポンプラック(リーガル330、キャボット社製)	10重量部
低分子量ポリプロピレン(ピスコール660P、	
三洋化成社製)	2 重量部
帯電制御剤(アイゼンスピロンプラックTRH、	
保土谷化学工業製)	2 重量部
トナーF:	
スチレンープチルアクリレート共重合体(80/20)	100重量部
カーボンプラック(リーガル330、キャポット社製)	10重量部

# 帯電制御剤(アイゼンスピロンプラックTRH、

### 保土谷化学工業製)

【0034】上記3種の各トナー材料を用い、実施例1~6の場合と同様にして、平均粒径約9μmの粉体トナーD~Fを得た。各粉体トナーの全量に対し、シリカ微粉末0.7重量%とポリメチルメタクリレート微粉末0、3重量%を高速混合機を用いて混合した後、得られた粉体トナー5重量部と、平均粒径約50μmのフェライトキャリア粉90重量部をそれぞれ混合し、各現像剤を調製した。

#### 2重量部

18

\*【0035】</mi>
\*【0035】</mi>
〈水性インクの調製〉水性インクとしては、実施例1~6に用いたものと同一のものを用いた。
〈トナーの表面張力の測定〉実施例1~6と同様にして粉体トナーD~Fの表面張力を測定した。粉体トナーD~Fの表面張力と、水性インク1~4の表面張力および浸透時間を表3に示す。

\*10 【表3】

[0036]

	粉	本トナー		水性インク				
:	No.	表面張力 (mN/m)	No.	表面張力 (mN/m) C/M/Y/R	浸透時間 (ε) C/M/Y/R			
実施例9	D	88	1	33/32/33/33	1/1/1/1			
実施例10	D	38	2	35/37/86/36	60/60/60/60			
実施例11	D	38	3	52/53/53/52	90/90/90/90			
<b>実施例12</b>	E	39	1	88/82/83/33	1/1/1/1			
<b>実施例19</b>	E	39	2	35/37/36/36	60/60/60/60			
実施例14	E	39	3	52/59/59/52	90/90/90/90			
比較例7	F	40	1	33/32/33/33	1/1/1/1			
比較例8	F	40	2	85/87/86/36	60/60/60/60			
比較例9	F	40	3	62/63/63/62	90/90/90/90			
<b>比較例10</b>	D	38	4	88/84/85/55	120/120/120/120			
<b>比較例11</b>	E	39	4	55/54/55/55	120/120/120/120			
比較例12	F	40	4	55/54/55/55	120/120/120/120			

【0037】〈多重印字テスト〉トナーDおよびEを含む現像剤の各々について、電子写真複写機(FX-503030、富士ゼロックス社製)(Se系感光体/負電荷トナーを含む非磁性二成分現像方式/オイルレスヒートロール定着方式)内の現像機に所定量入れ、十分攪拌した後、普通紙としてFX-L紙(富士ゼロックス社製)上に、ペタソリッド画像、ライン画像および文字画像を含むテストチャートを用いて複写を行った。また、トナーFを含む現像剤については、上記の複写機のヒートロール定着装置をオイル塗布タイプのものに替えて同様に複写を行った。上記複写機における定着器後方の用紙排出トレイ部を一部改造し、インクジェット記録用試作へッ40ド(300spi/192/ズル短尺へッド4個を縦列

設置/3kH2駆動)を取り付け、水性インク1~4の各インクセットによる多重印字を行った。定着後、インクジェット記録を行うまでの時間は、1sおよび100sとなるように設定した。水性インクの画像パターンは、シアン、マゼンタ、イエロー、レッドの各単色と、シアン、マゼンタおよびイエローの重ね合わせによるレッド、グリーンおよびブルーの各々について、ベタソリッド画像、ライン画像および文字画像を含み、各画像部が上記トナー複写画像部と部分的な重なりを持つかあるいは隣接するよう配列した。

【0038】得られた多重印字画像に対し、前記と同様 のにして品質評価を行った。その結果を表4に示す。 【表4】

	画像品質(定着温度130℃、 18後インク 印字)				画像品質(定着温度130°C、 100s後インク 印字)			
	単色 にじみ	混色 にじみ	記録物 の汚染	はじき	単色 にじみ	混色 にじみ	記録物 の汚染	はじき
実施例9	0	0	0	0	0	0	٥	0
実施例10	<b>©</b>	Ø	Ø	Ø	0	Ø	Ø	0
実施例11	0	0	0	0	0	Δ	Δ	0
実施例12	0	Ø	0	<b>Ø</b>	0	0	0	0
実施例13	0	0	0	0	0	0	٥	0
実施例14	0	0	0	0	٥	Δ	Δ	0
比較例7	×	×	Δ	Δ	×	×	Δ	Δ
比較例8	×	×	Δ	Δ	×	×	Δ	Δ
比較例9	×	×	Δ	Δ	×	×	Δ	Δ
比較例10	0	×	0	0	<b>Ø</b>	×	Δ	0
比較例11	0	Х	0	<b>©</b>	Ø	×	Δ	0
比較例12	×	×	Δ	Δ	Х	×	Δ	Δ

【0039】 (実施例15) 実施例9~14において、 被記録体を4024紙(ゼロックス社製)およびレポー ト用紙(ライオン事務器社製)に替えた以外は、実施例 1~3と全く同様にして多重印字テストを行ったとこ ろ、いずれも水性インクの単色および混色部のにじみや 記録物の汚染が殆どなく、また水性インクのはじきのな い極めて良好なものであった。

(実施例16) 実施例9~14において、粉体トナーの 構成成分として、磁性粉 (Fe 3 O4: EPT100 30 【図面の簡単な説明】 0、戸田工業社製) 80重量部を加えたトナーを調製 し、実施例1~3における電子写真複写機(FX-50 14、富士ゼロックス社製)の一部を改造した改造機 (Se系感光体/負電荷トナー磁性一成分現像方式/オ イルレスヒートロール定着方式に改造)に替えた以外 は、実施例1~3と全く同様にして多重印字テストを行 った。得られた多重カラー画像は、水性インクの単色お

よび混色部のにじみや記録物の汚染が殆どなく、また水 性インクのはじきのない極めて良好なものであった。

## [0040]

【発明の効果】本発明の多重カラー記録法は、上記の構 成を有するから、用紙の種類によらず、水性インクの単 色にじみおよび混色部のにじみが少なく、かつ、記録画 像および記録装置内の汚染や、記録画像の変質のない多 重カラー記録を行うことができる。

【図1】 本発明を実施するための記録装置の一例の概 略構成図である。

# 【符号の説明】

1…ロール定着器、2…インクジェット記録ユニット、 3…断熱部材、4…被記録体、5…粉体トナー、6…定 着像、7…水性インク、8…クリーナー。

[図1]

